



関西学院大学リポジトリ

Kwansei Gakuin University Repository

ビフェニレン骨格を有する新規 共役系分子の創成

著者	池島 諒
発行年	2018
URL	http://hdl.handle.net/10236/00027949

ビフェニレン骨格を有する新規 π 共役系分子の創成

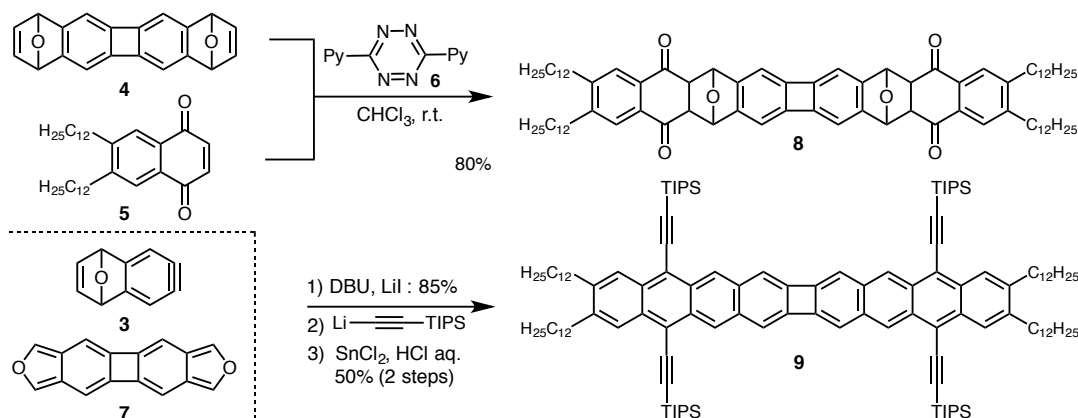
関西学院大学大学院理工学研究科

化学専攻 羽村研究室 池島 諒

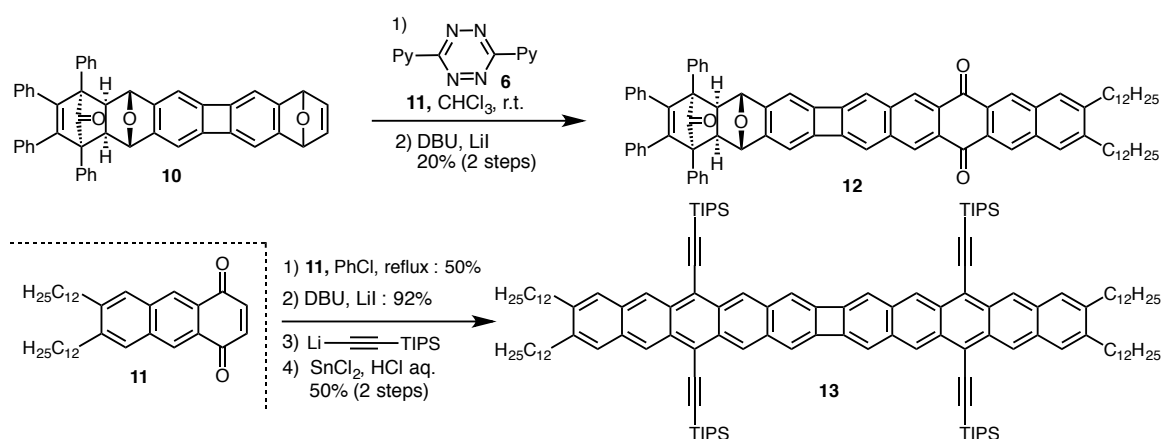
ビフェニレン**1**は、中央に反芳香族性を示すシクロブタジエンを部分構造として有することから、芳香族性等の構造論的観点で高い関心を集めてきた。また、その特徴的な π 共役構造を活かして有機エレクトロニクス材料への応用が研究されている。しかし、ビフェニレンの一般性の高い合成法は乏しく、特に、芳香環上に官能基を有する置換誘導体やビフェニレンに芳香環が縮環した高次縮環体の合成法は欠如している。一方、先に当研究室ではベンザインの二量化反応を利用してビフェニレン**1**が高収率で得られることを見出している。このような背景の下、本修士研究ではベンザインの二量化を基盤としてビフェニレンの双方向に芳香環や四員環を縮環させたユニークな π 共役構造を持つ新規ビフェニレン型芳香族化合物の合成とその性質の解明を目的として、研究を行った。

1 ビスイソベンゾフランを新規合成ブロックとした π 拡張型ビフェニレンの合成

まずはじめに、 π 拡張型ビフェニレンとしてシクロブタジテトラセンの合成を検討した。すなわち、ベンザイン**3**の二量化によって得られるビフェニレン**4**とナフトキノン**5**の共存下、テトラジン**6**を作用させると、ビスイソベンゾフラン**7**の発生とともに二重環化付加反応が速やかに進行し、化合物**8**を高収率で与えた。次に、これを塩基性条件で芳香族化した後、カルボニル基に対するリチウムアセチリドの多重求核付加と塩化スズを用いた還元的芳香族化を経て、標的分子**9**を合成することができた。なお、化合物**9**の紫外可視吸収スペクトルを測定したところ、その極大吸収波長は563 nmとモノマー体(540 nm)と比較して約20 nm長波長シフトした。



また、ビフェニレン **4** より誘導できる化合物 **10** を適切に活性化すると、イソベンゾフランを段階的に発生できることを見出した。また、これを利用して縮環数の大きなシクロブタジポリアセンを合成することができた。すなわち、化合物 **10** にテトラジン **6** を作用させると、右側の部位で選択的に発生するイソベンゾフランとアントラキノン **11** との環化付加反応が進行した。次に、得られる環化付加体を塩基性で芳香族化して化合物 **12** へと誘導した後、今度は **12** の左側の部位でイソベンゾフランを発生させ、**11** との二度目の環化付加反応によってペンタセンキノンを得た。さらに、上述と同様の手法でキノンへのアルキニルリチウムの多重求核付加と還元的芳香族化によって、シクロブタジペンタセン **13** を合成した。



2 ジシクロブタビフェニレンの合成

芳香環に小員環が縮環した芳香族化合物は、その高ひずみ構造に起因する特徴的な反応性や物性を潜在している。中でも、四員環と芳香環が交互に縮環したジシクロブタビフェニレンは、芳香族性の観点で興味深く、また、新しい芳香族化合物合成のための合成ブロックとしても期待できる。そこで、上述のベンザインの二量化を利用するべく、シクロブタベンゼン **14** に MeLi を作用させると、ジシクロブタビフェニレン **15** が得られた。さらに、これを酸性で加水分解することによって、テトラケトン **16** へと誘導することができた。X 線結晶構造解析の結果、アセタール構造を有する化合物 **15** ではビフェニレン **1** と比べて結合長に有意な差は見られなかったが、テトラケトン **16** では芳香環上の四員環を含む結合(a結合およびb結合)がそれぞれ0.025 Å, 0.012 Åと伸長していることが分かった。また、CV 測定の結果、テトラケトン **16** の LUMO のエネルギー準位は-3.69 eV とベンゾシクロブタジエン(-3.22 eV)に比べて大きく低下し、高い電子受容性を示すことが分かった。

